

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-308957
(P2002-308957A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 G 8/32 | | C 0 8 G 8/32 | 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 2/44 | | C 0 8 F 2/44 | C 4 J 0 1 1 |
| 299/02 | | 299/02 | 4 J 0 2 7 |
| G 0 3 F 7/027 | 5 1 5 | G 0 3 F 7/027 | 5 1 5 4 J 0 3 3 |
| H 0 5 K 3/00 | | H 0 5 K 3/00 | F 4 J 0 4 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-118028(P2001-118028)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 遠藤 充雄

群馬県伊勢崎市本関町1192-2 雇用促進住宅1-302

(72) 発明者 藤川 八洲興

東京都板橋区成増5-15-13

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

【発明の名称】 変性ノボラック樹脂および感光性樹脂組成物

【要約】

【課題】 紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像
【解決手段】 あつて、耐熱性の優れた硬化物を形成する樹脂
【要約】 感光性樹脂組成物を提供する。

【要約】 ノボラック樹脂のフェノール性水酸基
1. 0.5モルに対して0.95モル以下のグリシジル(メ
タ)アクリレートで反応させて得られた、フェノール性
水酸基を有する部分(メタ)アクリロイル化ノボラック
樹脂に、多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を
導入した変性ノボラック樹脂。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ノボラック樹脂のフェノール性水酸基 1.0 モルに対して 0.95 モル以下のグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させて得られた、フェノール性水酸基を有する部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂に、多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したことを特徴とする変性ノボラック樹脂。

【請求項 2】 ノボラック樹脂に反応せしめるグリシジル（メタ）アクリレートが、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基 1.0 モルに対して、0.3～0.9 モルである請求項 1 記載の変性ノボラック樹脂。

【請求項 3】 部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂に反応せしめる多塩基酸無水物が、グリシジル（メタ）アクリレートとを反応させることにより生成したアルコール性水酸基 1.0 モルに対して、0.2～1.0 モルである請求項 1 又は 2 記載の変性ノボラック樹脂。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかに記載の変性ノボラック樹脂と、光重合開始剤、及びエポキシ樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像が可能であって、耐熱性の優れた硬化物を形成することができるプリント配線板製造用ソルダーレジストやアディティブ接着剤などに好適な変性ノボラック樹脂および感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板において、導体回路の永久保護被膜形成用としてソルダーレジストが広く使用されている。また、ファインパターン、高密度化に伴い、導体回路形成においては、従来のサブトラクティブ法からアディティブ法を採用することが多くなってきている。

【0003】 これらの分野に用いられている樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂のフェノール性水酸基にエピクロロヒドリンを反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂に、ラジカル重合性の不飽和一塩基酸を反応させて得られるエポキシアクリレート（ビニルエステル樹脂）や、更にエポキシアクリレートに多塩基酸無水物を付加させた反応生成物、或いはノボラック型フェノール樹脂中のフェノール性水酸基にグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させて得られる部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂等が知られている。

【0004】 しかし、エポキシアクリレート及び多塩基酸無水物を付加させた反応生成物においては、樹脂中にフェノール性水酸基が存在しないため、フェノール性水酸基に基づく特徴、つまり耐熱性等が十分でない。また、特開 2000-104034 号公報には、部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂が半田付け工程での 260℃前後の温度にも耐える耐熱性を有することが示

されているが、この場合、アルカリ水溶液での溶解性は主に樹脂中のフェノール性水酸基によるものであるため、炭酸ソーダ水溶液での現像が困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外線露光及び炭酸ソーダ等の希アルカリ水溶液による現像が可能であって、更にフェノール性水酸基に基づく耐熱性等の特性に優れた硬化物を形成することが出来る、プリント配線板製造用ソルダーレジストやアディティブ接着剤などに好適な樹脂および感光性樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基に対して 0.95 モル以下のグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させることにより生成した、フェノール性水酸基を有する部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂に対して、多塩基酸無水物を反応させて該樹脂中にカルボキシル基を導入することにより、変性ノボラック樹脂がフェノール性水酸基とカルボキシル基の両方を有することから、希アルカリ水溶液による現像が可能であって、且つ耐熱性等の特性に優れた樹脂および感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 即ち本発明は、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基 1.0 モルに対して 0.95 モル以下のグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させて得られたフェノール性水酸基を有する部分（メタ）アクリロイル化ノボラック樹脂に、多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したことを特徴とする変性ノボラック樹脂および、該変性ノボラック樹脂と、光重合開始剤、及びエポキシ樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられるノボラック樹脂を合成するためのフェノール類モノマーは芳香核に水酸基を有する化合物であり、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール類、更に、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の多価フェノール類、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等の多核フェノール類等を挙げることができる。これらの化合物は 1 種若しくは 2 種以上を組み合わせても良い。

【0009】 また、本発明に用いられるノボラック樹脂を合成するためのアルデヒド類は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等を挙げることができる。これらのアルデヒド類は、1 種若しくは 2 種以上を組み合わせても良い。

【0010】 これらのフェノール類及びアルデヒド類からノボラック樹脂が合成され、これとグリシジル（メ

タ) アクリレートと反応してフェノール性水酸基を有する部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂が得られる。フェノール性水酸基を有する部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂は、上記のノボラック樹脂とグリシジル(メタ) アクリレートをアミン類等の塩基性触媒存在下、50~120℃、好ましくは60~85℃の温度範囲で反応させることにより得られる。50℃未満では反応が遅く実用的ではない。又、120℃を越えると合成中にゲル化を起こす危険性がある。部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂を合成する際は、反応中のゲル化を防止する目的で重合禁止剤を加えても良い。また、反応中はエアーバブリングを行っても良い。

【0011】ノボラック樹脂とグリシジル(メタ) アクリレートの反応に用いる塩基性触媒としては、反応を促進する物であれば良く、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、イミダゾール等が使用できる。これらの触媒の使用量は、処方条件に応じ適宜決められるが、一般的にはノボラック樹脂100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が適当である。

【0012】重合禁止剤としては、例えば、キノン類、多価フェノール類、フェノール類、有機ならびに無機の銅塩、アミン類、ニトロ化合物、オキシム類、硫黄類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。

【0013】また、ノボラック樹脂とグリシジル(メタ) アクリレートの反応は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等の反応溶媒の存在下で行うことができる。

【0014】部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂の製造において、ノボラック樹脂に反応せしめるグリシジル(メタ) アクリレートの割合は、ノボラック樹脂のフェノール性水酸基1.0モルに対して0.95モル以下であり、好ましくは0.3~0.9モルである。0.9モルを越えると、フェノール性水酸基に起因する特長が得られなくなる。また、0.3モル未満であると生成物の粘度が高く取り扱いが困難であると共に、紫外線露光による硬化反応性が充分満足できるものでない。

【0015】部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂に反応させる多塩基酸無水物は、グリシジル(メタ) アクリレートの付加により生成するアルコール性水酸基と付加反応をし、カルボキシル基を生成し得る物であれば良く、特に限定されない。このような多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等

を挙げることができ、これらの1種若しくは2種以上を組み合わせても良い。

【0016】多塩基酸無水物の使用量は特に限定はしないが、硬化物の耐熱性を発揮するためにフェノール性水酸基が残存する程度の量で、更に炭酸ソーダ等の希アルカリ水溶液での現像が可能となる程度の使用量が好ましい。具体的には、部分(メタ) アクリロイル化ノボラック樹脂におけるアルコール性水酸基1.0モルに対して、0.2~1.0モルである。多塩基酸無水物の反応は、ノボラック樹脂の部分(メタ) アクリロイル化と同条件にて行うことができる。

【0017】本発明の変性ノボラック樹脂は、種々の目的で変性された物でも良く、補助成分として、充填剤、離型剤、シランカップリング剤、着色剤、難燃剤、可塑剤、酸化防止剤、及び反応性希釈剤等の添加剤を加えても良い。添加剤としては例えばラジカル重合性モノマーがあり、(メタ) アクリル酸類、(メタ) アクリルアミド類、スチレン、ビニルピロリドン、ジアリルフタレート等が挙げられる。

【0018】また、本発明の変性ノボラック樹脂を紫外線露光によって硬化する際は、光重合開始剤が必要であり、3級アミン等の重合促進剤を添加しても良い。また、硬化物の耐アルカリ性や耐湿性等を発現させるためにエポキシ樹脂を予め添加しておくことが必要であり、露光後アフターキュアをすることが好ましい。エポキシ樹脂の添加量はカルボキシル基が残存しない程度の量が良い。

【0019】このように硬化物において、この変性ノボラック樹脂の特徴を十分に発揮するために、変性ノボラック樹脂と、光重合開始剤、及びエポキシ樹脂を含有する感光性樹脂組成物が用いられる。本発明の変性ノボラック樹脂は、樹脂中にラジカル重合性の(メタ) アクリロイル基を有するので、熱や光によるラジカル重合が可能である。また、樹脂中にカルボキシル基を有するため、炭酸ソーダ等の希アルカリ水溶液による現像が可能である。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。尚、実施例中の部は重量部を表す。

【0021】合成例(変性ノボラック樹脂の合成)
温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えたセパラブルフラスコにフェノールノボラック樹脂(ポリスチレン換算による重量平均分子量:370)100部、メチルエチルケトン30部、グリシジルメタクリレート97.5部(フェノール性水酸基1.0モルに対し0.7モル)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.03部、トリエチルアミン2部を仕込み、75℃で6時間反応し部分メタクリロイル化ノボラック樹脂を得た。更に、テトラヒドロ無水フタル酸52.2(アルコ

ール性水酸基 1.0 モルに対して 0.5 モル)部を添加し、75℃で 3 時間反応した。エチルカルビトールアセテート 30.4 部を添加し、変性ノボラック樹脂 (A-1) を得た。160℃、2 時間風乾での不揮発分は 76% であった。25℃での粘度は 22 Pa・s であった。

【0022】合成比較例 (比較用変性ノボラック樹脂の合成)

温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えたセパラブルフラスコにフェノールノボラック樹脂 (ポリスチレン換算による重量平均分子量: 370) 100 部、メチルエチルケトン 30 部、グリシジルメタクリレート 139 部 (フェノール性水酸基 1.0 モルに対し 1.0 モル)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0.03 部、トリエチルアミン 4 部を仕込み、75℃で 6 時間反応した。更に、テトラヒドロ無水フタル酸 7.6 部 (アルコール性水酸基 1.0 モルに対して 0.5 モル) を仕込み、75℃で 1 時間、80℃で 2 時間反応した。エチルカルビトールアセテート 130 部を添加し、メタクリロイル化ノボラック樹脂 (B-1) を得た。160℃、2 時間風乾での不揮発分は 66% であった。25℃での粘度は 1.0 Pa・s であった。

【0023】(ノボラック樹脂溶液の調製) 合成例及び合成比較例に用いたものと同じノボラック樹脂をエチルカルビトールアセテートに溶解し、160℃、2 時間風乾での不揮発分が 65% となる樹脂溶液を調製した。

【0024】(エポキシ樹脂溶液の調製) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として「エピクロン N-680」(大日本インキ化学工業株式会社製) をエチルカルビトールアセテートに溶解し、160℃、2 時間風乾での不揮発分が 65% となる樹脂溶液を調製した。

【0025】実施例 1~3 及び比較例 1~2
合成例で得られた変性ノボラック樹脂溶液の不揮発分 100 部に対して、光重合開始剤として 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名「イルガキュア 907」) 6 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 18 部に溶解した液、上記エポキシ樹脂溶液、更に変性ノボラック樹脂溶液とエポキシ樹脂溶液の不揮発分に対し 2 部の 2-エチル-4-

メチルイミダゾール (四国化成株式会社製) を添加し液状の感光性樹脂組成物を調製した。また、比較例として、合成比較例で得られた比較用変性ノボラック樹脂を用いて同様に液状の感光性樹脂組成物を調製した。また、下記の特性評価を行い、結果を第 1 表に併記した。

【0026】[現像性-1]: アセトンで脱脂したブリキ板上に、約 50 μm の厚さに感光性樹脂組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉中で 80℃、20 分乾燥して、未露光塗膜を得た。ついで、30℃、1% 炭酸ソーダ水溶液で 90 秒間現像を行い、元の膜厚と現像後の膜厚の差を現像時間で除した値を、露光前アルカリ溶解速度 [nm/sec] とした。

【0027】[現像性-2]: 現像性-1 と同様に未露光塗膜を得た。ついで、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm² 露光を行い、現像性-1 と同様に露光後アルカリ溶解速度 [nm/sec] を測定した。

【0028】[硬化塗膜の色]: アセトンで脱脂した銅張積層板 (FR-4) 上に、約 50 μm の厚さに感光性樹脂組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉中で 80℃、20 分乾燥して、未露光塗膜を得た。ついで、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm² 露光を行い、更に熱風循環式乾燥炉中で 150℃、60 分加熱硬化した。硬化後の塗膜の色を目視で判断した。

【0029】[鉛筆硬度]: 上記同様に硬化塗膜を得て、鉛筆硬度を測定した。

【0030】[耐アルカリ性]: 上記同様に硬化塗膜を得て、40℃、20 wt% 苛性ソーダ水溶液に 2 時間浸漬し、塗膜の状態を目視で観察した。

○: 変化無し。

×: 溶解又は膨潤

【0031】[半田耐熱性]: 上記同様に硬化塗膜を得て、25 mm 角に試験片として切り出した。260℃の半田浴に、120 秒 1 回および 10 秒 10 回、浸漬した後の試験片の状態を目視で観察した。

○: 変化無し。

△: 一部剥がれがある。

×: 割れ・剥がれがある。

【0032】

【表 1】

第1表

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| (感光性樹脂組成物・重量部) | | | | | |
| 合成例の変性ノボラック樹脂 | 100 | 100 | 100 | | |
| 比較合成例の変性ノボラック樹脂 | | | | 100 | 100 |
| ノボラック樹脂溶液 | | | | | 25.4 |
| イルガキュア907 | 4.56 | 4.56 | 4.56 | 3.90 | 3.96 |
| フトレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 11.7 | 11.9 |
| エポキシ樹脂溶液 | 44.6 | 58.2 | 82.9 | 33.5 | 86.0 |
| 2-エチル-4-メチルイタゾール | 2.10 | 2.28 | 2.60 | 4.08 | 2.77 |
| (特性評価) | | | | | |
| 現像性-1(アルカリ溶解速度nm/sec) | 191 | 147 | 44.4 | 210 | 0 |
| 現像性-2(アルカリ溶解速度nm/sec) | 83.3 | 66.7 | 25.6 | | |
| 硬化塗膜の色 | 薄い茶 | 薄い茶 | 極薄茶 | ほぼ無色 | 極薄茶 |
| 鉛筆硬度 | 2H | 2H | 3H | 4H | 3H |
| 耐アルカリ性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 半田耐熱性(120秒, 1回) | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 半田耐熱性(10秒, 10回) | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

【0033】

【発明の効果】本発明の変性ノボラック樹脂は、紫外線露光及び炭酸ソーダ等の希アルカリ水溶液による現像が可能であって、更にフェノール性水酸基に基づく耐熱性

等の特性に優れた硬化物を形成することが出来る。よって、本発明の変性ノボラック樹脂は、プリント配線板製造用ソルダーレジストやアディティブ接着剤などに好適な感光性樹脂組成物として用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// C09J 161/06
163/00

識別記号

F I
C09J 161/06
163/00

ターコード (参考)

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB15 AC01 AD01 BC74
BC85 CA01 CC20 FA03 FA17
FA29
4J011 AA05 PA86 PC02 QB11 RA10
SA00 TA01 UA01 UA06 VA01
VA02 WA01 WA06
4J027 AH03 CA10 CA36 CB10 CC05
CD08 CD09 CD10
4J033 CA02 CA03 CA04 CA05 CA12
CA13 CA14 CA19 CA25 HA12
HB03 HB10
4J040 DF021 EB031 EC001 GA01
GA07 KA13 LA08 NA20